

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240762

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/52

B23B 27/14

(21)Application number : 10-045468

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 26.02.1998

(72)Inventor : OGATA YASUNOBU

KUKINO AKIRA

KANEDA YASUYUKI

SHIRAISHI JUNICHI

NAKAI TETSUO

(54) HIGH-STRENGTH, HIGH-ABRASION-RESISTANT DIAMOND SINTERED PRODUCT AND TOOL THEREFROM

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diamond sintered product that has excellent abrasion resistance, chipping resistance, shock resistance and high thermal conductivity.

SOLUTION: This diamond sintered product contains sintered diamond particles and a rest amount of sintering additives. The content of the sintered diamond particles is 80-99 vol.%. The sizes of the sintered diamond particles are in the range of from 0.1  $\mu\text{m}$  to 70  $\mu\text{m}$ . Adjacent sintered diamond particles directly joint to each other. The sintering additives include at least one selected from the group consisting of tungsten, iron, cobalt and nickel. The proportion of the tungsten in the sintered product is in the range of from 0.01 to 8 wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-02243

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.02.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-240762

(43)公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/52

B 2 3 B 27/14

識別記号

3 0 1

F I

C 0 4 B 35/52

B 2 3 B 27/14

3 0 1 B

B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-45468

(22)出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 緒方 康伸

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 久木野 暁

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 金田 泰幸

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体およびそれからなる工具

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および熱伝導性に優れたダイヤモンド焼結体を提供する。

【解決手段】 ダイヤモンド焼結体は、焼結ダイヤモンド粒子と、残部として焼結助剤を含む。焼結ダイヤモンド粒子の含有率は80体積%以上99体積%未満である。焼結ダイヤモンド粒子は0.1μm以上70μm以下の範囲内の粒径を有する。隣り合う焼結ダイヤモンド粒子は互いに直接接合している。焼結助剤はタングステンと、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含む。焼結体中でのタングステンの割合は、0.01重量%以上8重量%以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼結ダイヤモンド粒子と、残部として焼結助剤と不可避不純物とを含み、

前記焼結ダイヤモンド粒子の含有率は80体積%以上99体積%未満であり、

前記焼結ダイヤモンド粒子は0.1 $\mu$ m以上70 $\mu$ m以下の範囲内の粒径を有し、

隣り合う前記焼結ダイヤモンド粒子は互いに直接接合しており、

前記焼結助剤は金属形態のタングステンと、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含み、

焼結体中での前記タングステンの含有量は、0.01重量%以上8重量%以下であることを特徴とする、高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項2】 タングステンカーバイドをさらに含み、前記ダイヤモンド焼結体内の前記タングステンカーバイドの(100)面または(101)面によるX線回折強度 $I_{wc}$ と前記焼結ダイヤモンド粒子の(111)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{wc}/I_D$ )は0.02未満であり、かつコバルトを含み、コバルトの(200)面によるX線回折強度 $I_{co}$ と前記 $I_D$ との比( $I_{co}/I_D$ )は0.4未満であることを特徴とする、請求項1に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項3】 ニッケルを含み、前記ダイヤモンド焼結体内の前記ニッケルの(200)面によるX線回折強度 $I_{ni}$ と前記焼結ダイヤモンド粒子の(111)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{ni}/I_D$ )は0.4未満であることを特徴とする、請求項1または2に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項4】 鉄を含み、前記ダイヤモンド焼結体内の前記鉄の(200)面によるX線回折強度 $I_{fe}$ と前記焼結ダイヤモンド粒子の(111)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{fe}/I_D$ )は0.2未満であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項5】 前記焼結助剤は、パラジウムをさらに含み、前記焼結助剤中での前記パラジウムの割合は、0.005重量%以上40重量%以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項6】 前記焼結助剤は、錫、リンおよび硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含み、前記焼結助剤内での前記錫、リンおよび硼素の合計の割合が、0.01重量%以上30重量%以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項7】 前記ダイヤモンド焼結体内での酸素の割合が0.005重量%以上0.08重量%未満であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項の記載の

高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項8】 長さ6mm、幅3mm、厚さ0.35mm以上0.45mm以下の測定試験片を用いて4mmのスパンの条件で測定される前記ダイヤモンド焼結体の強度(抗折力)が50kgf/mm<sup>2</sup>以上300kgf/mm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項9】 フッ硝酸で溶解処理された前記試験片を用いて4mmスパンの条件で測定される前記ダイヤモンド焼結体の強度(抗折力)が50kgf/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする、請求項8に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体からなる工具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体に関し、特に、耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および耐熱伝導性に優れ、旋削工具、フライス工具およびエンドミルなどに代表される切削工具、線引きダイス等に代表される耐摩耗工具、ゴルフクラブのヘッドや衝撃式粉末砕砕用治具に代表される耐衝撃部品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ダイヤモンドは、地上に存在する物質の中で最も硬度が大きい。その中でも特に、ダイヤモンド焼結体は、単結晶ダイヤモンドの欠点である、へき開性による欠損が生じ難いため、アルミニウム-シリコン合金などの非鉄系金属材料の切削工具の素材として用いられる。このダイヤモンド焼結体として、たとえば特公昭39-20483号公報や特公昭52-12126号公報には、ダイヤモンド粒子をコバルトなどの鉄系金属の結合材を用いて焼結したものが開示されている。

【0003】これらのダイヤモンド焼結体の中で、ダイヤモンド粒子の粒子径が5 $\mu$ m未満の微粒のものや、特に、粒子径が1 $\mu$ m以下の超微粒のものは、耐欠損性に優れていることが知られている。たとえば、特公昭39-20483号公報には、微粒のダイヤモンド粉末と、ダイヤモンドを溶解再析出する鉄系金属等の粉末とからなるダイヤモンド焼結体、特公昭58-32224号公報には、粒子径が1 $\mu$ m以下の焼結ダイヤモンド粒子と周期律表4a、5aまたは6a族金属の炭化物、窒化物、硼化物およびこれらの固溶体または混合物と鉄系合金とからなるダイヤモンド焼結体が開示されている。

【0004】これらの微粒のダイヤモンド粒子と、コバルトまたはタングステンカーバイド-コバルトなどの鉄族金属とを出発原料として焼結を行なうと、微粒のダイヤモンド粒子が非常に活性に富んでいるため、焼結時の

温度および圧力条件を厳密に制御しなければ、ダイヤモンド粒子の異常な粒成長が頻繁に起こりやすくなる。そのため、一部のダイヤモンド粒子の径が非常に大きくなり、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下でかつ均質な組織を有するダイヤモンド焼結体を歩留りよく得るのが困難である。

【0005】そこで、この問題を解決するために、ダイヤモンドに近い硬度を有するタングステンカーバイト、立方晶窒化硼素、炭化ケイ素などの硬質粒子をダイヤモンドの粒界に配置することによって、粒成長を制御する方法が知られている。たとえば、特公昭61-58432号公報には、硬質粒子としてのタングステンカーバイトを添加したダイヤモンド焼結体が開示されている。

【0006】しかしながら、この方法では、ダイヤモンド粒子の間にダイヤモンド粒子と親和性の低い硬質粒子を配置し、ダイヤモンド粒子間の直接結合を物理的かつ化学的に妨げることによりダイヤモンド粒子の異常な粒成長を制御しているため、ダイヤモンド粒子同士の融着による骨格形成が不十分となる。そのため、ダイヤモンド本来の特性である耐欠損性や耐衝撃性や熱伝導性が低下するという問題がある。

【0007】一方、ダイヤモンド焼結体の中で、ダイヤモンド粒子の粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の粗粒のものは、一般に、耐摩耗性が優れていることが知られている。しかしながら、粗粒のダイヤモンド粒子は焼結しにくい、焼結を容易にするために、ダイヤモンド粒子の表面に炭化物を形成する方法が知られている。たとえば、特開昭63-134565号公報には、ダイヤモンド粒子の表面に炭化物を生成させて、個々のダイヤモンド粒子に対する焼結助剤金属の結合力を強化し、焼結しやすくさせる方法が開示されている。また、焼結を容易にするために、焼結助剤にタングステンカーバイトを添加したものが多く製品化されている。

【0008】しかしながら、ダイヤモンド粒子の表面に炭化物を生成した場合には、ダイヤモンド粒子と鉄系金属のみからなるダイヤモンド焼結体と比べて、耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および熱伝導性が低下するという問題がある。また、焼結助剤にタングステンカーバイトを添加すれば、焼結助剤成分が多くなり、ダイヤモンド焼結体の耐摩耗性を低下させやすいという問題がある。

【0009】近年、ダイヤモンド焼結体を使用する切削加工においては、硬度が大きく、切削が困難な材料が増加している。そのため、従来以上の耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および熱伝導性が要求されている。

【0010】そこで、この発明は上述のような問題を解決するためになされたものであり、従来のダイヤモンド焼結体よりも耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および熱伝導性に優れたダイヤモンド焼結体を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ダイヤモンド焼結体の耐欠損性や耐摩耗性等を向上させるために誠意検討した結果、ダイヤモンド粒子同士の直接接合をより強固なものとするることにより、ダイヤモンド焼結体の耐欠損性や耐衝撃性などの強度、耐摩耗性および熱伝導性を向上させることが可能であることを見出した。そこで、従来、微粒のダイヤモンド粉末を使用した焼結体では、ダイヤモンド粒子の粒成長を抑制するためにダイヤモンド粒子と親和性の低い硬質粒子を用いていたが、この硬質粒子を用いることなく、粒成長を抑制する方法について検討した。

【0012】その結果、焼結時には、焼結助剤としての鉄系金属にダイヤモンドが固溶し、焼結が終了し、ダイヤモンド焼結体が冷却されていくと、鉄系金属内のダイヤモンドが再析出し、ダイヤモンド粒子の異常成長が起こることがわかった。これを防ぐために、焼結助剤としての鉄系金属に金属タングステンを添加することによって、鉄系金属に対するダイヤモンドの固溶量が小さくなり、その結果、ダイヤモンドの析出を抑制でき、ダイヤモンド粒子の異常成長を防ぐことができる。これにより、従来の硬質粒子を用いる必要がないため、ダイヤモンド粒子同士が融着しやすくなり、強固な骨格が形成される。また、硬質粒子を添加する必要がないため、ダイヤモンド焼結体中のダイヤモンドの含有率が増大する。

【0013】また、粗粒のダイヤモンド粉末を使用した焼結体では、焼結助剤中に添加した金属タングステンにより、ダイヤモンド粒子が焼結しやすくなる。したがって、従来のようなタングステンカーバイトの添加が不要となり、ダイヤモンド焼結体の耐摩耗性を向上させることができる。

【0014】また、ダイヤモンド焼結体中のダイヤモンド粒子の含有量が大きいほど焼結体の耐摩耗性が増大することを見出した。

【0015】また、焼結体中の欠陥の大きさと焼結体の耐欠損性、耐衝撃性などの強度が密接な関係を有することを見出した。ここで言う欠陥とは、ダイヤモンド焼結体中の径が著しく大きいダイヤモンド粒子、溶媒金属などの焼結助剤のプール、空隙などをいう。ダイヤモンド焼結体中の欠陥が小さいほど焼結体の強度は上昇する。

【0016】これらの知見によりなされた本発明の高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体は、焼結ダイヤモンド粒子と、残部として焼結助剤と不可避不純物とを含む。焼結ダイヤモンド粒子の含有率は80体積%以上99体積%未満である。焼結ダイヤモンド粒子は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下の範囲内の粒径を有する。隣り合う焼結ダイヤモンド粒子は互いに直接接合している。焼結助剤は金属形態のタングステンと、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含む。ここで、本明細書中「タングステン」とは、金属形態のタングステンと、タングステンカーバイト等のタン

グステン化合物の混ざったものをいう。焼結体中でのタングステンの含有量は、0.01重量%以上8重量%以下である。

【0017】このようなダイヤモンド焼結体においては、焼結助剤中に金属形態のタングステンが添加されている。そのため、原料として用いるダイヤモンド粒子の径が小さい場合にも、硬質粒子を添加しなくても粒子の異常成長を抑制できる。また、原料として用いるダイヤモンド粒子の径が大きくなった場合でも、焼結助剤に金属形態のタングステンを添加することにより、耐久損

性、耐摩耗性、耐衝撃性および熱伝導性に優れた高強度・高耐摩耗性ダイヤモンド焼結体を得ることができる。また、焼結助剤の添加量は従来より多くなく、ダイヤモンドの含有量も従来より小さくないため、これにより耐摩耗性等が低下することがない。

【0018】焼結ダイヤモンド粒子の含有率を80体積%以上99体積%未満としたのは、以下の理由による。焼結ダイヤモンド粒子の含有率が80体積%未満では、耐久損性および耐衝撃性などの強度と、耐摩耗性が低下するためであり、また、ダイヤモンド粒子の含有率が99体積%以上とすることは技術的に困難だからである。

【0019】焼結ダイヤモンド粒子の粒径の範囲を0.1 $\mu$ m以上70 $\mu$ m以下としたのは、以下の理由による。焼結ダイヤモンド粒子の粒径が0.1 $\mu$ m未満となると、ダイヤモンド粒子の表面積が増加するため、ダイヤモンド焼結体の異常成長が起こりやすくなるとともに、ダイヤモンド焼結体の耐摩耗性が低下するからである。粒径が70 $\mu$ mを超えると、ダイヤモンド粒子のへき開などにより、ダイヤモンド焼結体の強度が低下するからである。

【0020】焼結体中のタングステンの含有量を0.01重量%以上8重量%以下としたのは、以下の理由による。タングステンの含有量が0.01重量%未満では、焼結助剤に金属タングステンを添加する効果が得られないからである。また、タングステンの含有量が8重量%を超えると焼結体中のダイヤモンドの含有率が低下するとともに、焼結助剤中へのダイヤモンドの固溶が小さくなりすぎ、焼結が完全に行なわれなくなるからである。

【0021】ダイヤモンド焼結体はタングステンカーバイトを含み、ダイヤモンド焼結体内のタングステンカーバイトの(100)面または(101)面によるX線回折強度 $I_{wc}$ と焼結ダイヤモンド粒子の(111)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{wc}/I_D$ )は0.02未満であり、かつダイヤモンド焼結体はコバルトを含み、コバルトの(200)面によるX線回折強度 $I_{co}$ と $I_D$ との比( $I_{co}/I_D$ )は0.4未満であることが好ましい。

【0022】また、ダイヤモンド焼結体はニッケルを含み、ダイヤモンド焼結体内のニッケルの(200)面によるX線回折強度 $I_{Ni}$ と焼結ダイヤモンド粒子の(11

1)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{Ni}/I_D$ )は0.4未満であることが好ましい。

【0023】また、ダイヤモンド焼結体は鉄を含み、ダイヤモンド焼結体内の鉄の(200)面によるX線回折強度 $I_{Fe}$ と焼結ダイヤモンド粒子の(111)面によるX線回折強度 $I_D$ との比( $I_{Fe}/I_D$ )は0.2未満であることが好ましい。ここで、「X線回折強度」とは、CuK $\alpha$ 線(CuのK殻により生じる特性X線)を用いたX線回折図形における、ピークの高さをいう。

【0024】このように規定したのは、 $I_{wc}/I_D$ を0.02未満としたのは、0.02を超えると、タングステンカーバイトの量が過剰となり、耐摩耗性が低下するからである。また、上記の鉄系金属の各回折線の強度比が上述の範囲を超える場合には、ダイヤモンド焼結体内の鉄系金属の量が過剰となり、ダイヤモンド焼結体の耐摩耗性が低下するからである。

【0025】また、焼結助剤は、パラジウムをさらに含み、焼結助剤中でのパラジウムの割合は、0.005重量%以上40重量%以下であることが好ましい。この場合、焼結助剤にパラジウムを加えるため、焼結助剤の融点を降下することにより、低い温度でダイヤモンド焼結体を製造することができる。パラジウムの割合を0.005重量%以上40重量%以下としたのは、以下の理由による。パラジウムの割合が0.005重量%未満では焼結助剤の融点を降下させるのに十分な量とはいえず、パラジウムの割合が40重量%を超えれば、焼結助剤の融点が逆に上昇するため、焼結性が悪化するからである。

【0026】また、焼結助剤は、錫、リンおよび硼素からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含み、焼結助剤内での錫、リンおよび硼素の合計の割合が、0.01重量%以上30重量%以下であることが好ましい。この場合、焼結助剤中に錫、リンおよび硼素の少なくとも1つが含まれるので、これらの元素が焼結助剤の融点を降下させる。その結果、ダイヤモンド粉末を比較的低い温度で焼結することができる。ここで、これらの元素の割合を0.01重量%以上30重量%以下としたのは、以下の理由による。これらの元素の割合が0.01重量%未満では、焼結助剤の融点を降下させる効果が十分でなく、30重量%を超えると、焼結時に、焼結助剤中の鉄系金属にダイヤモンドがほとんど固溶しなくなる。そのためダイヤモンド粒子同士が確実に結合しなくなり、強度や熱伝導性が低下するからである。

【0027】また、本発明者らは、ダイヤモンド焼結体を製造する原料となるダイヤモンド粉末の表面に吸着した酸素や酸化物に着目し、これらを除くことにより、焼結体中に存在する欠陥を小さくし、ダイヤモンド焼結体の強度を向上させることを見出した。そのため、ダイヤモンド焼結体中での酸素の割合が0.005重量%以上0.08重量%未満であることが好ましい。酸素の割合を0.005重量%以上0.08重量%未満とし

たのは、0.005重量%未満とすることは、現在の技術では不可能であり、0.08重量%以上では、ダイヤモンド焼結体の強度が従来と同様のものとなるからである。

【0028】このようにして得られるダイヤモンド焼結体から作製した長さ6mm、幅3mm、厚さ0.35mm以上0.45mm以下の測定試験片を用いて、4mmのスパンの条件で測定した抗折力が、50kgf/mm<sup>2</sup>以上300kgf/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

【0029】また、このようにして得られるダイヤモンド焼結体からなる、フッ硝酸で溶解処理した試験片を用いて4mmスパンの条件で測定される抗折力が、50kgf/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0030】さらに、上述のダイヤモンド焼結体を工具として用いることが好ましい。なお、本発明におけるダイヤモンド焼結体を得るためには、焼結助剤を均一に分布させ、かつ不必要な成分を含まないようにすることが好ましい。この点を考慮し、ダイヤモンド粉末の各粒子を焼結助剤で被覆する方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、PVD (Physical Vapor Deposition) 法または溶液沈澱法を用いることができる。

【0031】また、本発明のダイヤモンド焼結体では、ダイヤモンド粒子の表面に被覆される焼結助剤の均一性がダイヤモンド粉末の焼結性と焼結体の強度の向上に極めて重要であること、また経済性に優れた方法でなければならないことなどを考慮すると、発明者らによって特開平8-225875号公報で開示されている無電解めっき法を用いることが最も好ましい。

#### 【0032】

##### 【実施例】 (実施例1) ダイヤモンド焼結体の作製

表1で示す粒子径の異なるダイヤモンド粉末と含有成分の異なる焼結助剤(1A~1H)とを準備した。1A, 1B, 1Eおよび1Fについては無電解めっき、1Cおよび1Gについては超微粒粉末混合、1Dおよび1Hについては超硬ボールミルによりダイヤモンド粉末に焼結助剤を添加した。超微粒粉末混合については、粒子径が0.5μm以下の超微粒コバルト粉末とダイヤモンド粉末とを所定の組成となるようにテフロン製のボールミル容器に投入し、さらにテフロン製のボールを容器に投入することにより3時間ボールミルを行なって粉末試料を作製した。超硬ボールミルについては、タングステンカーバイドコバルト製ボールミル容器にタングステンカーバイドコバルト製のボールとともにダイヤモンド粉末、タングステンカーバイド粉末およびコバルト粉末を投入し、所定の時間ボールミルを行なった。ボールミルの時間を制御することにより、所定の焼結助剤組成を持つ試料粉末を作製した。これらの手法により得られた試料を表1に示す。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

【表1】

試料番号	ダイヤモンド粉末粒子径(μm)	焼結助剤添加方法	焼結助剤含有量(容量%)	焼結助剤の組成(重量%)
1A	0.1~4	無電解めっき	7.0	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn
1B	0.1~4	無電解めっき	25.0	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn
1C	0.1~4	超微粒粉末混合	7.0	100Co
1D	0.1~4	超硬ボールミル	7.0	25Co, 75W
1E	0.1~60	無電解めっき	7.0	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn
1F	0.1~60	無電解めっき	25.0	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn
1G	0.1~60	超微粒粉末混合	7.0	100Co
1H	0.1~60	超硬ボールミル	7.0	25Co, 75W

【0034】表1中「焼結助剤の組成」とは、焼結助剤中、で各成分が占める割合をいう。たとえば、「90.85Co」とは、焼結助剤のうち、90.85重量%がコバルトであることを示す。

【0035】その後試料1A~1Dについては、温度1300℃で60分熱処理をし、1E~1Hについては、温度1500℃で60分間熱処理をした。試料1A~1Hをそれぞれ、タンタル製の容器に入れ、ベルト型超高压発生装置を使用して圧力55キロボール、温度1450℃の条件で焼結を行なってダイヤモンド焼結体を得た。

#### 【0036】ダイヤモンド焼結体の評価

(回折強度比の測定) 上述の工程で得られたダイヤモンド焼結体に対し、Cu K $\alpha$ 線 (CuのK殻により生ずる特性X線) を使い、銅ターゲットに照射する電子線の加速電圧40 kV、電流25 mA、回折角度 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 、走査速度 $0.1^\circ/\text{秒}$ の条件でX線回折を行なった。これによりタングステンカーバイドの(101)面、ダイヤモンドの(111)面、コバルトの(200)面の各回折ピークの高さ(強度)  $I_{wc}$ 、 $I_D$ 、 $I_{Co}$ を測定した。

(強度の測定) 各ダイヤモンド焼結体から長さ6 mm、幅3 mm、厚さ0.4 mmの直方体形状の試験片を複数切出した。それぞれのサンプルについて、スパン距離が4 mmの条件で3点曲げ試験により焼結体の強度(抗折力)を測定した。また、それぞれのサンプルについて、モル濃度が30%の硝酸40 mlとモル濃度が45%のフッ化水素酸10 mlとを混合したフッ硝酸溶液中に投入した。さらに、サンプルを密閉容器に入れて温度130℃に3時間保持し溶解処理を行なった。溶解処理を行なった試料および行っていない試料のそれぞれのついて、スパン距離が4 mmの条件で3点曲げ試験により焼結体の強度(抗折力)を測定した。

(W含有量の測定) プラズマ発光分光分析により、ダイヤモンド焼結体の重量に対する金属形態のタングステン(W)とタングステンカーバイドの合計の含有量を測定した。

(ダイヤモンド含有率の測定) 顕微鏡によりダイヤモンド焼結体表面を観察し、ダイヤモンド粒子領域を測定することにより、焼結体のダイヤモンド含有率を判定した。

(切削性能の評価) 焼結体から切削加工用の工具を作製し、以下に示す条件で切削性能の評価を行なった。

【0037】被削材: A1-16重量% Si合金丸棒

被削材表面の回転速度: 700 m/min

切込み深さ: 0.5 mm

送り速度: 0.15 mm/rev

切削時間: 5 min

(金属形態タングステンの存在確認) 得られた焼結体から透過電子顕微鏡観察試料を作製し、数カ所の任意の視野で観察を行ない、電子回折図形から金属形態のタングステンの有無を確認した。

【0038】これらの結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

10

20

30

40

50

試料番号	X線回折強度比(%)		強度(kgf/mm <sup>2</sup> )		W含有量(重量%)	ダイヤモンド含有率(容量%)	逃げ面摩耗幅( $\mu\text{m}$ )	金属形態のタングステンの有無
	$I_{wc}/I_D$	$I_{Co}/I_D$	酸処理前	酸処理後				
1A	0.1	31	256	142	4.1	86	81	○
1B	0.9	45	210	117	4.5	80	103	○
1C			焼結不可					
1D			焼結不可					
1E	0.1	17	121	82	1.7	96	66	○
1F	0.2	25	103	71	1.9	91	73	○
1G	1.8	28	87	59	2.1	83	欠損	×
1H	12	31	85	68	6.2	88	79	×

※「○」が金属形態のタングステン有、「×」が無

【0040】表2中「W含有量」とは、焼結体の重量に対する焼結体中のタングステン(金属形態のタングステンとタングステンカーバイドの合計)の重量の割合を示す。また、透過電子顕微鏡観察により確認した金属タングステンの有無を表中に○、×で示す。

【0041】表2より、本発明品である1Aおよび1Eについては、強度、逃げ面摩耗幅とも良好な値を示していることがわかる。

【0042】一方、1Cおよび1Dについては、焼結助剤の量が少なく、かつこれが不均一に分布していたた

め、粉末ダイヤモンド中での焼結助剤の融解が均一に起

11

こらず、完全な焼結体を得ることができなかった。

【0043】また、1Gの焼結体の組織の中には焼結助剤が不均一に分布しているところが見られ、これにより切削中に工具の刃先が欠損し、切削途中で工具として使用することが不可能となった。

【0044】このことより、本発明品である1Aおよび1Eは、従来品である1Dおよび1Hと比較して、高い強度と少ない逃げ面摩耗幅を示しており、さらに耐欠損性も高く切削工具として優れていることがわかる。また、顕微鏡観察の結果、隣り合う焼結ダイヤモンド粒子は互いに直接接合していた。

【0045】（実施例2）ダイヤモンド粒子の粒子径による焼結体の特性を比較するための試験を行なった。まず、さまざまな粒子径のダイヤモンド粉末を用意した。このダイヤモンド粉末の割合が93体積%、所定の組成の焼結助剤の割合が7体積%となるように焼結助剤を無電解めっき法により添加した後熱処理し、実施例1と同様の方法でダイヤモンド焼結体を作製した。このダイヤモンド焼結体の強度と逃げ面摩耗幅を実施例1と同様の方法で測定した。その結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

20

30

40

12

試料 番号	ダイヤモンド 粉末粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	ダイヤモンド 含有率 (容量%)	焼結助剤組成 (重量%)	強度 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	逃げ面 摩耗幅 ( $\mu\text{m}$ )	$I_{90}/I_0$	W含有量 (重量%)	金属形態の タガタシンの 有無
2A	0.1~4	83	94.85Co, 5.0W, 0.05Pd, 0.10Sn	238	91	0.5	4.3	○
2B	0.1~80	93	94.85Co, 5.0W, 0.05Pd, 0.10Sn	105	67	0.2	2.1	○
2C	20~100	96	94.85Co, 5.0W, 0.05Pd, 0.10Sn	45	欠損	0.1	1.2	○

※「○」が金属形態のタガタシン有、「×」が無

【0047】2Aでは、焼結助剤に多くのダイヤモンドが固溶したためダイヤモンド含有量が減少し、2Cでは、焼結助剤が流出したため、ダイヤモンド含有量が増加した。表3から、ダイヤモンド粉末の粒子径が小さい、すなわち微粒なもの（2A）ほど強度が高いため、耐衝撃性に優れているといえる。また、粒子径が大きいもの、すなわち粗粒なもの（2B）ほど逃げ面摩耗幅が小さいため、耐摩耗性が優れていることがわかる。一



方、2Cについては、ダイヤモンド粒子径が大きすぎるため、切削途中で欠損してしまい、切削の継続が不可能となった。

【0048】（実施例3）焼結助剤中の金属タングステンの添加量による焼結体の特性について試験を行なった。まず、粒子径をさまざまに変えたダイヤモンド粉末粒子を用意した。この粉末粒子に、タングステンの割合を変えた焼結助剤を無電解めっき法により添加した後熱処理し、実施例1と同様の方法で焼結させてダイヤモンド焼結体を得た。得られたダイヤモンド焼結体について強度、逃げ面摩耗幅を実施例1と同様の方法で測定した。得られた結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

20

30

40

試料番号	ダイヤモンド粉末粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	焼結助剤組成 (重量%)	ダイヤモンド含有量 (容量%)	強度 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	逃げ面摩耗幅 ( $\mu\text{m}$ )	W含有量 (重量%)	$I_{\text{nc}}/I_0$	金属形態の タングステンの有無
3A	0.1~4	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	86	256	81	4.1	0.1	○
3B	0.1~4	80.85Co, 15.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	79	186	110	13.4	2.1	○
3C	0.1~4	95.85Co, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	異常粒成長					○
3D	0.1~60	90.85Co, 5.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	96	121	66	1.7	0.1	
3E	0.1~60	80.85Co, 15.0W, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	90	103	85	8.2	1.7	○
3F	0.1~60	95.85Co, 4.0Fe, 0.05Pd, 0.10Sn	一部未焼結					

※「○」が金属形態のタングステンの有、「×」が無

【0050】表4中3Aおよび3Dは、実施例1で作製した試料1Aおよび1Eと同じ粉末から製造したダイヤモンド焼結体である。試料番号3B、3C、3Eおよび3Fは、焼結助剤中の金属タングステンの添加量を変化させたものである。

【0051】試料3Bおよび3Eのように、焼結体中のタングステンの量が8重量%を超える場合には、「強

度」が小さく「逃げ面摩耗幅」が大きいため、強度また

は耐摩耗性が低下することがわかる。また、金属タングステンを添加していない試料3Cおよび3Fについては、焼結が不完全になり安定して焼結体を得ることができなかった。焼結体中でのタングステンの添加量が本発明の範囲である0.01重量%以上8重量%以下の試料3A、3Dの強度および耐摩耗性が優れていることがわかる。

【0052】（実施例4）焼結助剤中でのパラジウムの添加量が焼結性に及ぼす影響について試験をした。まず、異なる粒子径のダイヤモンド粉末粒子を用意した。\*10

W 組成 (重量%)	Pd 組成 (重量%)	ダイヤモンド粉末粒度( $\mu$ m)		
		0.1~1	1~2	5~10
4.0	—	○(3.8)	○(3.5)	○(2.9)
4.0	0.02	○(3.7)	○(3.2)	○(2.5)
—	0.02	△(粒成長)	○	○
—	—	x	x	○

( )内はタングステン含有量(重量%)を示す。

【0054】表5中「○」は、原料粉末が焼結しかつ、粒子が異常に大きくならなかったことを示す。「△(粒成長)」とは、ダイヤモンド粉末は焼結したが、一部の粒子が異常に大きくなったことを示す。「x」は、ダイヤモンド粉末が焼結しなかったことを示す。また、金属タングステンを添加したものについては、表中( )内に焼結体中のタングステン含有量の分析結果を示した。表5より、タングステンだけを含む試料やタングステンとパラジウムを含む試料では、確実に焼結が行なわれることがわかる。また、タングステンを含まない場合でもパラジウムを含めばある程度焼結するようになるが、微粒粉末を用いた場合には焼結が十分に行なわれないことがわかる。この結果より、本発明の範囲であるパラジウムの含有量が0.01重量%以上4.0重量%以下の範囲とすると、焼結が起こりやすくなることがわかる。

【0055】（実施例5）付加的な焼結助剤による焼結体の特性について試験を行なった。まず、粒子径が0.

\*次に、タングステンとパラジウムをさまざまな割合で含み、鉄の割合が4.0重量%、錫の割合が0.1重量%、残部がコバルトの焼結助剤をダイヤモンド粉末に付与して原料粉末を形成した。ベルト型超高压発生装置を用いて圧力50キロバール、温度1450℃の条件に、この原料粉末を20分間保持した。その結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

1~30 $\mu$ mのダイヤモンド粉末粒子を用意した。このダイヤモンド粉末粒子に無電解めっき法によって焼結助剤を添加するためにダイヤモンド粉末の脱脂処理と酸洗いを行なった。次に無電解めっきの前処理として塩化パラジウム、塩化第一錫および塩酸を含む常温の溶液中に2分間ダイヤモンド粉末粒子を浸した。続いて、これらのダイヤモンド粉末粒子を常温の硫酸水溶液中に2分間浸した。その後、この粉末を水洗いした後に塩化ニッケルと水酸化硼素ナトリウムを含む温度90℃のNi-Bめっき水溶液中に2分間浸すことにより焼結助剤で被覆されたダイヤモンド粉末を得た。

【0056】これらのダイヤモンド粉末を圧縮することにより成形した後、表6で示す組成を有する付加的な焼結助剤としての金属板と成形体とを積層し、タンタル製の容器内に密封した。

【0057】

【表6】

17

18

試料 番号	ダイヤモンド 粉末粒子径 ( $\mu$ m)	焼結助剤 の被覆量 (容量%)	焼結助剤組成 (重量%)	付加的焼結助剤 組成 (重量%)
4A	0.1~30	0.1	87.0Ni, 7.0Pd, 5.0W, 1.0Sn	100Ni
4B	0.1~30	0.1	87.0Ni, 7.0Pd, 5.0W, 1.0Sn	98Ni, 2.0B
4C	0.1~30	0.1	87.0Ni, 7.0Pd, 5.0W, 1.0Sn	89Ni, 11B
4D	0.1~30	0.1	87.0Ni, 7.0Pd, 5.0W, 1.0Sn	79Ni, 21B
4E	0.1~30	0.1	87.0Ni, 7.0Pd, 5.0W, 1.0Sn	66Ni, 34B

【0058】表6中「付加的焼結助剤組成」とは、金属板の組成を示す。また、「焼結助剤の被覆量」とは、ダイヤモンド焼結体内の焼結助剤の容積%を示す。

【0059】その後、このタンタル製容器をガードル型高圧装置により圧力60キロバールで温度1550℃の条件に10分間保持した。それにより、ダイヤモンド焼結体が得られた。

\*

試料 番号	ダイヤモンド 含有量(容量%)	焼結助剤中のSnとBの 合計含有量(重量%)	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )
4A	94	0.005	88
4B	94	1.99	118
4C	94	11.0	105
4D	94	20.9	94
4E	94	33.8	72

【0062】表7からわかるように、4B、4Cおよび4Dの強度が4Aおよび4Eに比べて向上していることがわかる。

【0063】すなわち、焼結助剤中の錫とリンと硼素の合計の含有量が0.01重量%以上30重量%以下の範囲であれば好ましいことがわかる。また、焼結助剤中に錫とリンと硼素を含有させて同様の実験をしたところ、これらの合計の含有量が0.01重量%以上30重量%以下であれば好ましいことがわかった。

【0064】(実施例6)ダイヤモンド粉末の熱処理温

\*【0060】この焼結体の各々を長さ6mm、幅3mm、厚さ0.3mmの棒状の試験片に加工した後にスパンの距離が4mmの3点曲げ試験を行ない強度を評価した。その結果を表7に示す。

【0061】

【表7】

40

度を変化させた場合のダイヤモンド焼結体の特性を試験した。実施例1で製造した1Aおよび1Eに対して、さまざまな条件で熱処理を行なった。次に、熱処理を行なった粉末を実施例1と同様の条件で焼結させてダイヤモンド焼結体を得た。このダイヤモンド焼結体の強度を実施例1と同様の方法で測定し、さらにプラズマ発光分光分析により焼結体中の酸素の含有量を測定した。その結果を表8に示す。

【0065】

【表8】

試料 番号	熱処理条件	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	酸素含有量 (wt%)
5A-1	1300℃×60分	256	0.025
5A-2	1200℃×60分	207	0.110
5A-3	1100℃×60分	184	0.143
5E-1	1500℃×60分	121	0.009
5E-2	1400℃×60分	105	0.015
5E-3	1300℃×60分	88	0.022

【0066】表8中、5A-1～5A-3は、実施例1の1Aの粉末を用いたものである。また、5E-1～5E-3は1Eの粉末を用いたものである。この結果より、熱処理温度を高くすることにより焼結体中に残存する酸素量が減少する傾向にあり、それに伴って焼結体の強度が上昇することがわかる。

【0067】なお、別の実験の結果、粉末試料1Aについては、温度1400℃以上の高温で熱処理をした場合にダイヤモンド粉末の表面が著しく黒鉛化するため、焼結体中に黒鉛が残留し焼結および切削性能を低下させるため適当でないことがわかった。

【0068】（実施例7）ダイヤモンド粒子の粒子径が0.1～15μmの試料を用意し、実施例1の粉末試料1Aに添加したのと同様の焼結助剤を添加し、温度1300℃の真空中で熱処理した。次に、熱処理後の粉末を、タングステンカーバイトを10重量%含む合金からなる外径20mm、内径12mm、高さ18mmの焼結体からなる容器に充填し、超高圧・高温状態で焼結した。得られた焼結体から線径3mmの線引きダイスを作製した。このダイスを用いて伸線速度500m/minで水溶性潤滑油を使用して銅めっき鋼線の伸線試験を行った。その結果、80トンの鋼線の伸線が可能で、その線肌も良好なものであった。

【0069】（実施例8）実施例1の1Aおよび1Eのダイヤモンド焼結体を用いて直径13.2mm、厚さ3.2mmの円形のスローアウェイチップを作製し、以下に示す条件で圧縮強度1500kg/cm<sup>2</sup>の花崗岩の丸棒を汎用旋盤で切削した。

【0070】被削材表面の回転速度：180m/min  
切込み深さ：0.5mm

送り速度：0.25mm/rev

切削時間：3分

その結果、1Aのダイヤモンド焼結体では、刃先にチッピングが見られず、逃げ面摩耗幅は0.5mmを超えていた。一方、1Eのダイヤモンド焼結体では、刃先に0.03mmのチッピングが生じていたものの逃げ面摩耗幅は0.1mmと小さく、切削加工を継続することが可能であった。

【0071】また、従来のダイヤモンド焼結体工具で切削したところ、約2分間切削を行なった時点で摩耗により切削抵抗が増大し、切削中に異音が発生し切削を続けることが不可能であった。使用済の工具を観察すると激しく摩耗しており、ダイヤモンド焼結体を支持する超硬合金まで亀裂が達していた。

【0072】このように本発明におけるダイヤモンド焼結体は耐衝撃性を必要とする掘削用ビット工具へ応用したところ、優れた結果が得られた。

【0073】（実施例9）実施例1と同様の方法で、粒子径が0.1～60μmのダイヤモンド粒子にコバルト、タングステン、鉄、パラジウムをさまざまな割合で含む焼結助剤を無電解めっき法により付与し、熱処理した後焼結した。得られたそれぞれの焼結体について、実施例1と同様にX線回折を行ない、ニッケルの（200）面による回折強度 $I_{Ni}$ 、鉄の（200）面による回折強度 $I_{Fe}$ 、ダイヤモンド粒子の（111）面による回折強度 $I_D$ を測定し、これらの比 $I_{Ni}/I_D$ 、 $I_{Fe}/I_D$ を求めた。また、それぞれの焼結体について、実施例1と同様に強度、逃げ面摩耗幅を調べた。

【0074】その結果、 $I_{Ni}/I_D$ が0.4未満のもの、または $I_{Fe}/I_D$ が0.4未満のものが強度、逃げ面摩耗幅とも優れていた。

【0075】今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0076】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、タングステンを添加することによりダイヤモンド粒子同士の融着による骨格形成を十分に行なわせ、かつ、焼結助剤以外の成分を極力排除して焼結体中のダイヤモンド含有率を向上させることにより、従来工具よりも耐摩耗性、耐欠損性、耐衝撃性および熱伝導性に優れたダイヤモンド焼結体を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72) 発明者 白石 順一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 中井 哲男

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内